

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-108782

(43)Date of publication of application : 09.04.1992

(51)Int.Cl.

C07D307/33
B01J 31/24
// C07B 53/00
C07B 61/00

(21)Application number : 02-228957

(71)Applicant : TAKASAGO INTERNATL CORP

(22)Date of filing : 30.08.1990

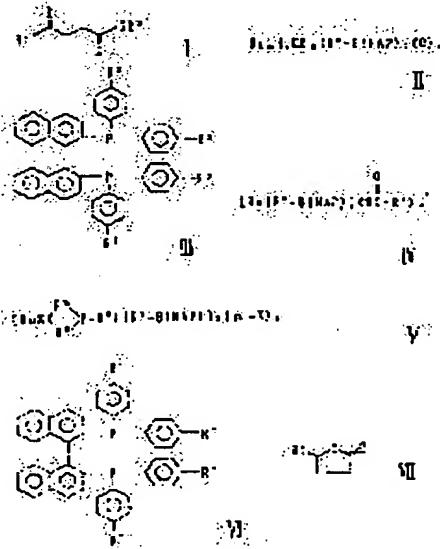
(72)Inventor : NOYORI RYOJI
KITAMURA MASAHITO
OKUMA TAKESHI
SAYO NOBORU
KUMOBAYASHI HIDENORI

(54) PRODUCTION OF OPTICALLY ACTIVE GAMMA-BUTYROLACTONE DERIVATIVE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title high-purity compound useful as various pheromone of insect or perfume simply by asymmetrically hydrogenating a γ -keto-acid or an ester thereof in the presence of a specific catalyst.

CONSTITUTION: A compound shown by formula I (R1 is 1-10C alkyl or phenyl which may contain substituent group; R2 is H or lower alkyl) is asymmetrically hydrogenated by using one selected from optically active ruthenium-phosphine complexes shown by formula II [R3-BINAP is tertiary phosphine shown by formula III (R3 is H, methyl, etc.); Q is tertiary amine; (y) is 0 or 1, when y=0, x is 2, (z) is 4 and (p) is 1 and when y=1, x is 1, (z) is 1 and (p) is 0], formula IV (R4 is lower alkyl, etc.) and formula V [X is halogen; R5 and R6 are phenyl which may contain substituent group; R7-BINAP is tertiary phosphine shown by formula VI (R7 is H, methoxy, etc.,)] as a catalyst to give the objective derivative shown by formula VII (* is asymmetric carbon).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A) 平4-108782

⑫ Int. Cl.⁵
C 07 D 307/33
B 01 J 31/24
// C 07 B 53/00
61/00

識別記号 庁内整理番号
300 B 8217-4H

⑬ 公開 平成4年(1992)4月9日
6971-4C C 07 D 307/32 F
審査請求 未請求 請求項の数 2 (全8頁)

⑭ 発明の名称 光学活性アーブチロラクトン誘導体の製造方法

⑮ 特願 平2-228957

⑯ 出願 平2(1990)8月30日

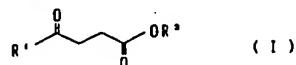
⑰ 発明者 野依 良治 愛知県愛知郡日進町大字梅森字新田135-417
⑰ 発明者 北村 雅人 愛知県名古屋市千種区春里町2-4
⑰ 発明者 大熊 純 群馬県前橋市大利根町1-22-2
⑰ 発明者 佐用 昇 東京都大田区蒲田5-36-31 株式会社高砂リサーチ・インスティテュート内
⑰ 発明者 雪林 秀徳 東京都大田区蒲田5-36-31 株式会社高砂リサーチ・インスティテュート内
⑰ 出願人 高砂香料工業株式会社 東京都港区高輪3丁目19番22号
⑰ 代理人 弁理士 有賀 三幸 外2名

明細書

1. 発明の名称
光学活性アーブチロラクトン誘導体の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 一般式 (I)



(式中、R'は炭素数1~10のアルキル基又は置換基を有してもよいフェニル基を示し、R''は水素原子又は低級アルキル基を示す。)

で表わされるアーケト酸又はそのエステルを光学活性ルテニウム-ホスフィン錯体を触媒として不斉水素化させることを特徴とする一般式 (II)



(式中、R'は前記と同じ意味を示し、*印は不斉炭素を示す。)

で表わされる光学活性アーブチロラクトン誘導体の製造方法。

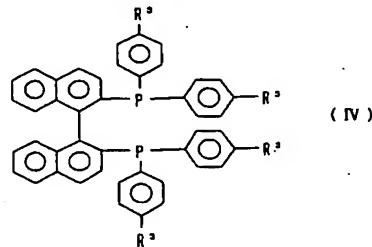
2. 光学活性ルテニウム-ホスフィン錯体が、次の

(1)~(3)

(1) 一般式 (III)

$RuH_2Cl_2 \cdot (R^3-BINAP)_2(O)$, (III)

(式中、R³-BINAPは次式 (IV))



で表わされる三級ホスフィン(ここで、R³は水素原子、メチル基又はtert-ブチル基を示す)を示し、0は三級アミンを示し、yは0又は1を示し、yが0のときはxは2、zは4、pは1を示し、yが1のときはxは1、zは1、pは0を示す。)

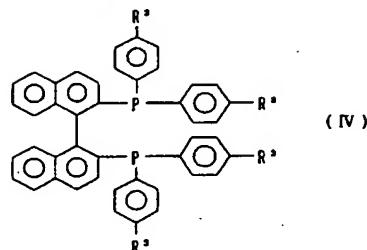
(2) 一般式 (V)

特開平4-108782 (2)

一又は異なって置換基を有してもよいフェニル基を示し、R'-BINAPは一般式 (VII)



(式中、R³-BINAPは次式 (IV))

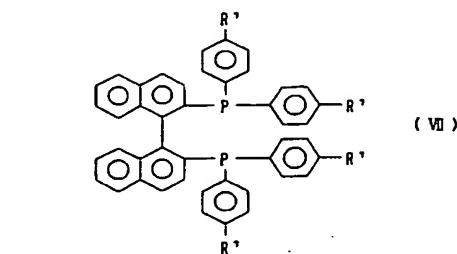


で表わされる三級ホスフィン (ここで、R³は前記と同じ意味を示す) を示し、R⁴は低級アルキル基、ハロゲン化低級アルキル基又はフェニル基を示す。)

(3) 一般式 (VI)



(式中、Xはハロゲン原子を示し、R³及びR⁴は同



で表わされる三級ホスフィンを示し、ここでR⁷は水素原子、メチル基、tert-ブチル基又はメトキシ基を示す。)

で表わされる化合物より選ばれる1種である請求項1記載の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は、種々の昆虫フェロモンとして、また香料として重要である光学活性ターブチロラクトン誘導体の製造方法に関する。

【従来の技術】

よりターブチロラクトンを製造する方法 (特開平2-200680号公報) 等が知られている。

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、天然物を出発原料とする方法では工程数が多く、操作も煩雑である。また微生物による方法では未だ高い光学純度のものが得られていない。さらに光学分割による方法では当量の光学活性体を必要とする他、分割効率が悪い等の問題点があった。従ってより簡単で工程数が少なく、さらに光学純度の良好な目的化合物を得ることのできる合成法が望まれていた。

【課題を解決するための手段】

このような実情において本発明者らは上記問題点を解決しようと継続研究を行った結果、比較的安価な光学活性ルテニウム触媒を使用して、ターケト酸又はそのエステルの不斉水素化を行うことにより光学純度の高いラクトン (II) が簡単に、少ない工程数で得られることを見出し本発明を完成した。

本発明の製造方法は、次の反応式によって示さ

一般式 (II)

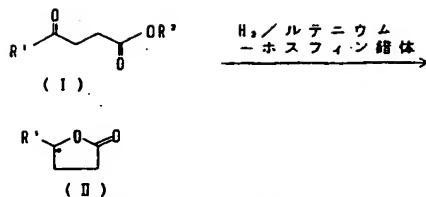


(式中、R¹は炭素数1~10のアルキル基又は置換基を有してもよいフェニル基を示し、*印は不斉炭素を示す。)

で表わされる光学活性ラクトンには、それ自体種々の昆虫フェロモンとして、また香料として重要なものが多く、その合成方法としては1)光学活性な天然物を出発原料とする方法 (Agric. Biol. Chem., 51, 635 (1987))、2)ターケト酸の酵母による還元で合成する方法 (Appl. Microbiol., 11, 389 (1963))、3)ラセミ体を光学分割する方法 (特開昭55-43053号公報) 等が知られている。

尚、ターブチロラクトンのラセミ体の製造方法としては、マレイン酸及び/又は無水マレイン酸をルテニウムの塩化ホスホニウム、第1~第3級ホスフィン塩酸塩又は第4級ホスホニウム塩酸塩等のルテニウム触媒の存在下、水素化することに

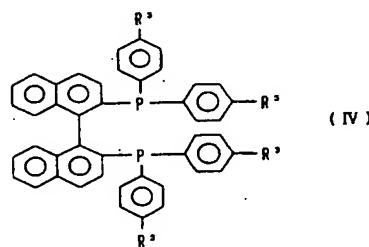
れる。



(式中、R'は前記と同じ意味を示し、R²は水素原子又は低級アルキル基を示し、*印は不齊炭素を示す。)

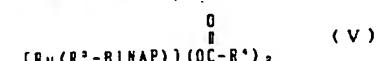
すなわち、一般式(I)で表わされる α -ケト酸又はそのエステルを光学活性ルテニウムホスフィン錯体を触媒として不齊水素化することを特徴とする、一般式(II)で表わされる光学活性 α -ブチロラクトン誘導体の製造方法である。

本発明で使用する出発原料の α -ケト酸又はそのエステル(I)は通常、Jean Mathieu, Jean Weill-Rayal 著 "Formation of C-C Bonds" (1979) Georg Thieme Publishers Stuttgart P.374に示される方法により簡単に合成できる。



で表わされる三級ホスフィン（ここで、R³は水素原子、メチル基又はtert-ブチル基を示す）を示し、0は三級アミンを示し、yは0又は1を示し、yが0のときはxは2、zは4、pは1を示し、yが1のときはxは1、zは1、pは0を示す。）

(2) 一般式(V)



(式中、R³-BINAPは次式(IV))

以下余白

特開平4-108782 (3)

α -ケト酸又はそのエステル(I)としてはレブリン酸、4-オキソヘキサン酸、4-オキソヘプタン酸、4-オキソデカン酸、4-オキソドデカン酸、4-フェニル-4-オキソ酸、4-(3,4-ジメトキシフェニル)-4-オキソ酸、4-(3,4,5-トリメトキシフェニル)-4-オキソ酸、4-オキソ酸、4-バラクロロフェニル-4-オキソ酸、4-フェニル-4-オキソ酸等の α -ケト酸又はこれら α -ケト酸のメチルエステル、エチルエステル等の低級アルキルエステル化合物が挙げられる。

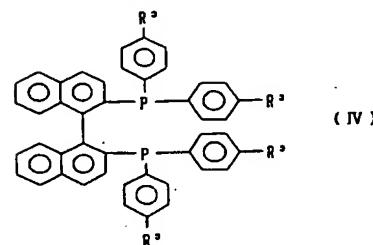
触媒として用いられる光学活性ルテニウムホスフィン錯体としては、例えば次の(I)～(3)で表わされる化合物が挙げられる。

(1) 一般式(III)



(式中、R³-BINAPは次式(IV))

以下余白

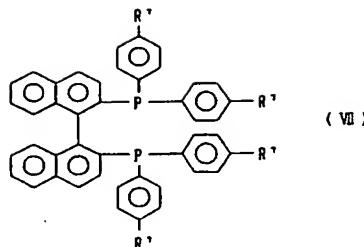


で表わされる三級ホスフィン（ここで、R³は前記と同じ意味を示す）を示し、R⁴は低級アルキル基、ハロゲン化低級アルキル基又はフェニル基を示す。)

(2) 一般式(VI)



(式中、Iはハロゲン原子を示し、R³及びR⁴は同一又は異なる置換基を有してもよいフェニル基を示し、R³-BINAPは一般式(VI))



で表わされる三級ホスフィンを示し、ここでR'は水素原子、メチル基、tert-ブチル基又はメトキシ基を示す。)

で表わされる化合物等が挙げられる。

(1)の一般式(III)で表わされる光学活性ルテニウム-ホスフィン錯体は、例えばJ. Chem. Soc., Chem. Commun., P. 922(1985)又は特開昭61-63690号公報で開示されている方法により得ることができる。一般式(III)の錯体の具体例としては、 $\text{RuCl}_2(\text{BINAP})_2(\text{NEt}_2)_2$ (式中、BINAPは2,2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1,1'-ビナフチルを示し、Etはエチル基を示す。)、

ウム-ホスフィン錯体は、例えば次の一般式(VIII)



(式中、R³、R⁴及びXは前記と同じ意味を有し、dmaはN,N-ジメチルアセトアミドを示す。)で表わされるルテニウム-ホスフィン錯体から合成することができる。

ここで、一般式(VI)及び一般式(VII)で表わされるルテニウム-ホスフィン錯体のR³及びR⁴は同一又は異なって置換基を有してもよいフェニル基を示すが、その具体例としては、例えばフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基等のアルキル置換フェニル基、2-メトキシフェニル基、3-メトキシフェニル基、4-メトキシフェニル基等のアルコキシ置換フェニル基、2-ジメチルアミノフェニル基、3-ジメチルアミノフェニル基、4-ジメチルアミノフェニル基等のジアルキルアミノ

特開平4-108782(4)

$\text{RuCl}_2(\text{p-Tol-BINAP})_2(\text{NEt}_2)_2$ (式中、p-Tol-BINAPは、2,2'-ビス(ジ-p-トトリルホスフィノ)-1,1'-ビナフチルを示す。)、 $\text{RuHCl}(\text{BINAP})_2$ 、 $\text{RuHCl}(\text{p-Tol-BINAP})_2$ 等が挙げられる。

(2)の一般式(V)で表わされる光学活性ルテニウム-ホスフィン錯体は、例えば特開昭62-265293号公報で開示されている方法により得ることができる。一般式(V)の錯体の具体例として

$\text{Ru}(\text{BINAP})(\text{OCCH}_3)_2$ 、 $\text{Ru}(\text{BINAP})(\text{OCCF}_3)_2$ 、

$\text{Ru}(\text{p-Tol-BINAP})(\text{OCCH}_3)_2$ 、

$\text{Ru}(\text{p-Tol-BINAP})(\text{OCCF}_3)_2$ 、 $\text{Ru}(\text{BINAP})(\text{Oct-Bu})_2$ 、(式中、t-Buはtert-ブチル基を示す。)、

$\text{Ru}(\text{BINAP})(\text{OCPh})_2$ 、(式中、Phはフェニル基を示す。)等が挙げられる。

(3)の一般式(VI)で表わされる光学活性ルテニ

エニル基等が挙げられる。

一般式(VII)で表わされる化合物のうちR³及びR⁴がフェニル基であるところの錯体は、例えば次のとくして製造することができる。Xが塩素原子の場合、即ち、

$[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{dma})]_2(\mu-\text{Cl})_2$ は例えば、文献I. S. Thorburn, S. J. Rettig, B. R. James; Inorg. Chem., 25巻, 234-240頁(1986年)の方法により調製した $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{dma})]_2(\text{dma})$ を原料とし、これをヘキサン中、60~90℃で1~20時間反応せしめた後、室温まで冷却し、ガラスフィルターで滤過後、ヘキサンで洗浄し、次いで乾燥することにより定量的に合成することができる。

さらに、斯くして得られた $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{dma})]_2(\mu-\text{Cl})_2$ を中間体として一般式(VI)で表わされる化合物のうち、R³及びR⁴がフェニル基、R³が水素原子、Xが塩素原子であるところの錯体、即ち

$[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)(\text{BINAP})]_2(\mu-\text{Cl})_2$ は例えば次のとくして製造することができる。

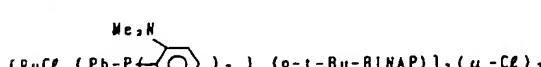
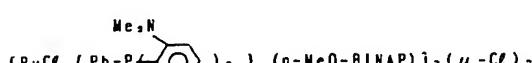
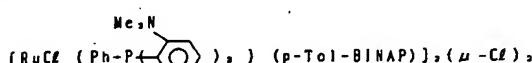
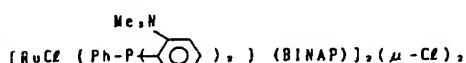
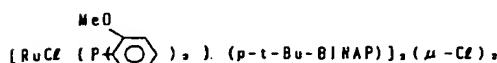
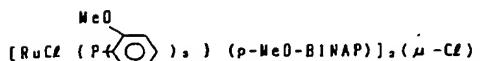
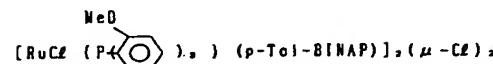
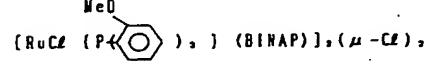
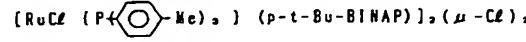
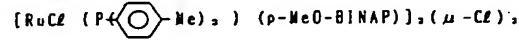
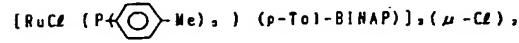
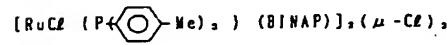
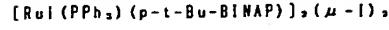
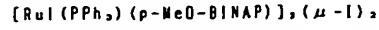
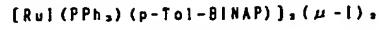
特開平4-108782 (5)

即ち、 $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{dma})]_2(\mu\text{-Cl})_2$ 錯体と BINAP とをクロロベンゼン、0-ジクロロベンゼン、塩化メチレン、1, 2-ジクロロエタン等の溶媒中、50~100°Cで5~20時間反応せしめた後、溶媒を減圧下にて留去することにより定量的に合成することができる。

また、上述と同様な製造方法に従って、原料の種類を変えれば(3)に含まれる次の光学活性ルテニウムホスフィン錯体を合成することができる。

$[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)(p\text{-Tol-BINAP})]_2(\mu\text{-Cl})_2$,
 $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)(p\text{-MeO-BINAP})]_2(\mu\text{-Cl})_2$,
 $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)(p\text{-t-Bu-BINAP})]_2(\mu\text{-Cl})_2$,
 $[\text{RuBr}(\text{PPh}_3)(\text{BINAP})]_2(\mu\text{-Br})_2$,
 $[\text{RuBr}(\text{PPh}_3)(p\text{-Tol-BINAP})]_2(\mu\text{-Br})_2$,
 $[\text{RuBr}(\text{PPh}_3)(p\text{-MeO-BINAP})]_2(\mu\text{-Br})_2$,

以下余白



尚、上記式中に示される略号は以下の意味を有する。

Ph: フェニル基

Me: メチル基

p-Tol-BINAP: 2, 2'-ビス(ジ-p-トリルホスフィノ)-1, 1'-ビナフチル

p-MeO-BINAP: 2, 2'-ビス(ジ-p-メトキシフェニルホスフィノ)-1, 1'-ビナフチル

p-t-Bu-BINAP: 2, 2'-ビス(ジ-p-tert-ブチルフェニルホスフィノ)-1, 1'-ビナフチル

本発明方法を実施するには、例えばアーケト酸又はそのエステル(1)を溶媒に溶かしてオートクレーブに仕込み、これに光学活性ルテニウムホスフィン錯体をアーケト酸又はそのエステル(1)に対して1/100~1/1000モル加え、水素圧5~100kg/cm²、水素化温度5~50°C、好ましくは25~30°Cで、5~300時間攪拌下不齊水素化させることにより行うことができる。また、この得られた生成物の単離は、溶媒を留去して残留物を減圧下で蒸留するか、及び/又は残留物を展開溶媒で希釈してシリカゲルカラムクロマトグラフィーで処理することにより行うことができる。

特開平4-108782 (6)

〔発明の効果〕

本発明は種々のフェロモンとして、また香料として重要な光学活性ターブチロラクトン誘導体を簡単に、工程数少なく、さらに光学純度良く製造する方法を提供する工業的に有利なものである。

〔実施例〕

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

実施例1

(R)-4-メチル-ターブチロラクトンの合成：

100mLのオートクレーブにレブリン酸エチル2.14g(14.8mmol)とエタノール14mLを入れ、窒素気流下で[RuCl₂(PPh₃)₂(R)-BINAP]₂(μ-Cl)₂21mg(0.02mmol)を加えて水素圧100kg/cm²、25℃で112時間水素化を行った。浴膜を留去した後シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサンジエチルエーテル)で精製し、次いで得られた浴液を130℃で4時間加熱し、室温にもどした後、

柱入口温度：190℃

キャリアーガス：ヘリウム

以下の実施例においても同様な方法及び条件で光学純度を決定した。

実施例2

(R)-4-メチル-ターブチロラクトンの合成：

100mLのオートクレーブにレブリン酸メチル1.18g(10mmol)及びメタノール15mLを入れ、窒素気流下でRu₂Cl₆·((R)-BINAP)₂NEt₃ 169mg(0.1mmol)を加えて、水素圧100kg/cm²、50℃で20時間水素化を行った。浴膜を留去後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサンジエチルエーテル)で触膜を除去した後、得られた浴液を130℃で3時間加熱し、室温にもどした後、ジエチルエーテル4mLで希釈した。この浴液を飽和炭酸水素ナトリウム水浴液3mLで洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。無水硫酸ナトリウムを離別し、浴液を減圧下濃縮して得た粗生成物を減圧下蒸留し、(R)-4-メチル-ターブチロラクトン0.7g(収率70%)を得た。光学純度98%ee。

ジエチルエーテル4mLで希釈した。この浴液を飽和炭酸水素ナトリウム水浴液3mLで洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。無水硫酸ナトリウムを離別し、浴液を減圧下濃縮して得た粗生成物を減圧下蒸留し、(R)-4-メチル-ターブチロラクトン1.3g(収率88%)を得た。

b.p. = 90~100℃ / 25mmHg

[(α)_D]²⁵ = +36.8° (C=1.44, CH₂Cl₂)

¹H-NMR(400MHz, CDCl₃, δ ppm) :

1.42(d, 3H, J=6.4Hz), 1.84(ddt, 1H, J=7.9Hz, J=9.4Hz, J=12.4Hz), 2.30-2.50(m, 1H), 2.50-2.60(m, 2H), 4.66(ddq, 1H, J=6.2Hz, J=6.4Hz, J=7.9Hz)

光学純度は光学活性キャビラリーカラムを用い、ガスクロマトグラフィー法により99.46%eeと決定した。

以下、その分析条件(GLC)を示す。

カラム : Lipodex® B, (Macherey-Nagel社製)

25m fused Silica

カラム温度：150℃

シロヘキサン入口温度：190℃

キャリアーガス：ヘリウム

実施例3

(S)-4-メチル-ターブチロラクトンの合成：

触膜をRu₂Cl₆·((R)-BINAP)₂NEt₃の代わりにRu₂Cl₆·((S)-BINAP)₂NEt₃とした他は実施例2に準じて、実験を行い、(S)-4-メチル-ターブチロラクトン0.7g(収率70%)を得た。光学純度98%ee。

b.p. = 90~100℃ / 25mmHg

[(α)_D]²⁵ = -36.2° (C=1.44, CH₂Cl₂)

¹H-NMR(400MHz, CDCl₃, δ ppm) :

1.42(d, 3H, J=6.4Hz), 1.84(ddt, 1H, J=7.9Hz, J=9.4Hz, J=12.4Hz), 2.30-2.50(m, 1H), 2.50-2.60(m, 2H), 4.66(ddq, 1H, J=6.2Hz, J=6.4Hz, J=7.9Hz)

実施例4

(S)-4-フェニル-ターブチロラクトンの合成：

特開平4-108782(ア)

100mLのオートクレーブに4-フェニル-4-オキソ酸1.78g(10mmol)及びエタノール14mLを入れた。別途エタノール5mLに

$\text{Ru}((R)-p\text{-Tol-BINAP})(\text{OCCH}_3)_2$ 44.9mg(0.05mmol)とこの触媒に対して2倍モルの濃塩酸を加えた溶液を調製し、この溶液を先のオートクレーブに窒素気流下で加え水素圧70kg/cm²、35°Cで230時間水素化を行った。この反応液に水酸化ナトリウムの10%溶液8mLを加え、40°Cで3時間攪拌し、室温にもどした後、この溶液を塩化メチレン30mLで2回抽出し、有機層を除いた後、水層を10%塩酸水溶液でpH4とした後再び塩化メチレン20mLで3回抽出した。合わせた抽出液を濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン-ジエチルエーテル)で精製し、(S)-4-フェニル-4-ブチロラクトン1.02g(収率63%)を得た。光学純度96.7%ee。

b.p. = 85~95°C / 0.1mmHg

$[\alpha]_D^{25} = -31.4^\circ$ (C=3.88, CHCl_3)

¹H-NMR(400MHz, CDCl_3 , δ ppm) :

1.8-3.0(m, 4H, CH_2CH_3), 5.57(t, 1H, $J=7\text{Hz}$, CH), 7.45(s, 5H, Ph)

実施例5~8

基質であるテオキソ酸又はそのエステル及び基質/触媒モル比、温度、時間、溶媒の反応条件を下記の表1のように変え、又、水素圧を70kg/cm²の代わりに100kg/cm²とした他は実施例4に準じて実験を行い各生成物を得た。

以下余白

表 1

実施例	基質	生成物	収率 (%)	光学純度 (%ee)	反応条件			
					S/C	温度 (°C)	時間(hr)	溶媒
5	レブリン酸エチル	(R)-4-メチル-4-ブチロラクトン	93	99.5	600	25	110	エタノール
6	4-オキソドデカン酸エチル	(R)-4-オクチル-4-ブチロラクトン	90	98.1	400	35	118	エタノール
7	4-フェニル-4-オキソ酸エチル	(S)-4-フェニル-4-ブチロラクトン	60	96.7	350	35	258	エタノール
8	4-(3, 4, 5-トリメトキシフェニル)-4-オキソ酸メチル	(S)-4-(3, 4, 5-トリメトキシフェニル)-4-ブチロラクトン	50	95.5	300	35	240	メタノール

表中、S/Cは基質/触媒モル比を示す。

特開平4-108782 (B)

手続補正書(自発)

平成3年8月21日

特許庁長官 深沢 亘殿

1. 事件の表示

平成2年特許願第228957号

2. 発明の名称

光学活性チープチロラクトン誘導体の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 出願人

名 称 高砂香料工業株式会社

4. 代理人

住 所 東京都中央区日本橋人形町1丁目3番6号(〒103)

共同ビル 電話(3669)090

氏 名 (6870)弁理士 有賀 三

住 所 同 上

氏 名 (7756)弁理士 高野 登志雄

住 所 同 上

氏 名 (9673)弁理士 中嶋 俊夫

5. 補正命令の日付

自 発

6. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

7. 補正の内容

(1) 明細書中、第12頁第11行

「Ru(p-Tol-BINAP)(OC₂H₅)₂」とあるを「Ru(p-Tol-BINAP)(OC₂H₅)₂」と訂正する。

(2) 同、第14頁第9行

「[BuC₆(PPH₃)(dma)](dma)」とあるを「[BuC₆(PPH₃)₂(dma)](dma)」と訂正する。